PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C08F 210/14, 222/00, 8/32

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 95/07944

A1

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

23. März 1995 (23.03.95)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP94/02963

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. September 1994 (06.09.94)

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,

NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

P 43 30 971.2

13. September 1993 (13.09.93) DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÜNTHER, Wolfgang [DE/DE]; Hauptstrasse 9, D-67582 Mettenheim (DE). OPPENLÄNDER, Knut [DE/DE]; Otto-Dill-Strasse 23, D-67061 Ludwigshafen (DE). DENZINGER, Walter [DE/DE]; Wormser Landstrasse 65, D-67346 Speyer (DE). HARTMANN, Heinrich [DE/DE]; Weinheimer Strasse 46, D-67117 Limburgerhof (DE). MACH, Helmut [DE/DE]; Kaiserstrasse 43, D-69115 Heidelberg (DE). SCHWAHN, Harald [DE/DE]; Ziegelhäuser Landstrasse 7, D-69120 Heidelberg (DE). RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstrasse 7, D-67269 Grünstadt (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigsbafen (DE).
- (54) Title: COPOLYMERS AND THEIR REACTION PRODUCTS WITH AMINES SUITABLE AS FUEL AND LUBRICANT ADDITIVES
- (54) Bezeichnung: COPOLYMERISATE SOWIE DEREN REAKTIONSPRODUKTE MIT AMINEN ALS KRAFTSTOFF- UND SCHMIERSTOFFADDITIV

(57) Abstract

Functional group bearing copolymers (I) consist of: a) 20-60 mol % of at least one monoethylenically unsaturated C₄-C₆-dicarboxylic acid or its anhydride; b) 10-70 mol % of at least one oligomer of propene or of a branched 1-olefin with 4 to 10 carbon atoms and a mean molecular weight M_w from 300 to 5000; and c) 1-50 mol % of at least one monoethylenically unsaturated compound that may be copolymerised with the monomers (a) and (b). Also disclosed is a process for producing these copolymers, oil-soluble reaction products obtained by reacting them with an amine and their use as additives for lubricants and fuels.

(57) Zusammenfassung

Funktionelle Gruppen tragende Copolymerisate (I) aus: a) 20-60 mol- % mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C4-C6-Dicarbonsäure oder deren Anhydrid; b) 10-70 mol- % mindestens eines Oligomeren des Propens oder eines verzweigten 1-Olefins mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen und einem mittleren Molekulargewicht Mw von 300 bis 5000 und c) 1-50 mol- % mindestens einer monoethylenisch ungesättigen Verbindung, die mit den Monomeren (a) und (b) copolymerisierbar ist, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, daraus durch Umsetzung mit einem Amin erhältliche öllösliche Reaktionsprodukte sowie deren Verwendung als Additiv für Schmierstoffe und Kraftstoffe.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

	_	~	Gabon	MR	Mauretanien
TA	Österreich	GA		MW	Malawi
ΑÜ	Australien	GB	Vereinigtes Königreich		
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
		GR	Griechenland	NO	Norwegen
BF	Burkina Paso	HU	Ungara	NZ	Neusceland
BG	Bulgarien	IE.	Irland	PL	Polen
BJ	Benin			PT	Portugal
BR	Brasilien	<u>LL</u>	Inlien	RO	Rumänien
BY	Belarus	JP .	Japan		Russische Föderation
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	8D	Sudan
		KP	Demokratische Volkerepublik Korea	SE.	Schweden
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakci
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun			TD	Techad
CN	China	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg		Tadschikistan
cz	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
		MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
DK	Dinemark	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien			UZ	Usbekistan
FI	Finaland	MIL	Mali	VN	Vietnam
FR	Prankreich	MIN	Mongolci	414	

Copolymerisate sowie deren Reaktionsprodukte mit Aminen als Kraftstoff- und Schmierstoffadditiv

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, funktionelle Gruppen tragende Copolymerisate I aus

- 10 a) 20-60 mol- % mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C_4-C_6-D icarbonsäure oder deren Anhydrid,
- b) 10-70 mol-% mindestens eines Oligomeren des Propens oder eines verzweigten 1-Olefins mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen und einem mittleren Molekulargewicht Mw von 300 bis 5000 und
 - c) 1-50 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigen Verbindung, die mit den Monomeren a) und b) copolymerisierbar ist,

20

sowie außerdem ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen I. Weiterhin betrifft sie aus den Copolymerisaten I durch Umsetzung mit einem Amin erhältliche, öllösliche Reaktionsprodukte II, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, die Verwendung der

25 Verbindungen II und Kraft- und Schmierstoffe, die diese Verbindungen enthalten.

Die WO-A 90/03359 beschreibt Polymerisate, die als Zusätze in Schmierölen verwendet werden und dispergierende Eigenschaften für

30 darin enthaltende Schlamm- und Feststoffteilchen besitzen. Außerdem weisen die Polymerisate Viskositätsindex-verbessernde Eigenschaften auf, d.h. sie sorgen dafür, daß die Viskosität eines Schmieröls, das diese Verbindung enthält, bei Temperaturerhöhung deutlich weniger abfällt als in Ölen ohne einen solchen Zusatz.

35

Diese Polymerisate sind aus zwei Monomergruppen aufgebaut, nämlich zum einen aus Maleinsäure oder Fumarsäure oder Derivaten dieser Verbindungen und zum anderen aus einem Olefin, dessen Molekulargewicht hinreichend groß ist, daß das aus diesen Monomeren

40 hergestellte Polymerisat öllöslich ist. In Mengen von mindestens 20 % muß das Olefin Alkylvinylidengruppen tragen.

Die in der Druckschrift offenbarten Polymerisate zeigen nicht für alle Anwendungsgebiete befriedigende Eigenschaften, insbesondere

45 läßt das Viskositäts-Temperatur-Verhalten von Schmierölen, die diese Polymerisate als Zusatz enthalten, noch zu wünschen übrig.

Weiterhin befriedigt die Dispergierwirkung dieser Verbindungsklasse in der technischen Anwendung nicht in allen Fällen.

Es stellte sich daher die Aufgabe, Additive für Schmieröle zur 5 Verfügung zu stellen, die diesen Nachteilen abhelfen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Copolymerisate gefunden.

- Außerdem wurden ein Verfahren zu ihrer Herstellung, aus diesen

 10 Copolymerisaten I durch Umsetzung mit einem Amin erhältliche Reaktionsprodukte II, ein Verfahren zu deren Herstellung und die
 Verwendung der Reaktionsprodukte II gefunden. Weiterhin wurden
 Schmier- und Kraftstoffe gefunden, die diese Verbindungen enthalten.
- Im folgenden werden die für die Verwendung der Copolymerisate I als Zwischenprodukte für die Herstellung von Schmieröladditiven besonders vorteilhaften Ausführungsformen beschrieben.
- 20 Die Copolymerisate I sind aus den Monomeren a) bis c) aufgebaut.

Monomer a)

Als Monomere a) kommen monoethylenisch ungesättigte Dicarbon25 säuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen in Frage, wie Maleinsäure,
Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure,
Citraconsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Methylenmalonsäureanhydrid und deren
Mischungen untereinander. Bevorzugt ist Maleinsäureanhydrid.

Monomer b)

30

Als Monomer b) kommen Oligomere des Propens oder eines verzweigten 1-Olefins mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen in Betracht. Diese Oligomere sind aus mindestens 3 Olefinmolekülen aufgebaut. Ihr mittleres Molekulargewicht Mw beträgt 300 bis 5000 g/mol. Es sind beispielsweise Oligomere des Propens, Isobutens sowie kettenverzweigter Isomere des Pentens, Hexens, Oktens und Decens zu nennen, wobei die copolymerisierbare Endgruppe des Oligomeren in Form einer Vinyl-, Vinyliden- oder Alkylvinylidengruppe vorliegt.

- 40 Form einer Vinyl-, Vinyligen- oder Alkylvinyligengruppe volllegt.
 Bevorzugt sind Oligopropene und Oligopropengemische mit 9 bis
 200 C-Atomen sowie besonders Oligoisobutene, wie sie z.B. nach
 der Lehre der DE-A 27 02 604 erhältlich sind. Auch Mischungen der
 genannten Oligomere kommen in Betracht. Die Molekulargewichte der
- 45 Oligomeren können in an sich bekannter Weise durch Gelpermeations-Chromatographie bestimmt werden.

3

Monomer c)

Als Monomer c) kommen alle solche Monomere in Betracht, die mit den Monomeren a) und b) copolymerisierbar sind.

5

Beispielsweise sind dies lineare 1-Olefine mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, wie Decen, Dodecen, Oktadecen und technische Mischungen aus $C_{20}-C_{24}-1-Olefinen$ und $C_{24}-C_{28}-1-Olefinen$.

10

Als Monomere c) kommen ebenso monoethylenisch ungesättigte C₃-C₁₀-Monocarbonsäuren in Frage wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethylacrylsäure, Crotonsäure, Allylessigsäure und Vinylessigsäure, von denen Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind.

Weiterhin kommen Vinyl- und Allylalkylether mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest in Betracht, wobei der Alkylrest noch
weitere Substituenten wie eine Hydroxygruppe, eine Amino- oder

20 Dialkylaminogruppe oder einen Alkoxyrest tragen kann. Beispielsweise seien Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether,
Isobutylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Decylvinylether,
Dodecylvinylether, Octadecylvinylether, 2-(Diethylamino)ethylvinylether, 2-(Di-n-butylamino)ethylvinylether, sowie die entsprechenden Allylether genannt.

Eine weitere Gruppe von Monomeren sind C₁- bis C₄₀-Alkylester, Amide und C₁-C₄₀-N-Alkylamide von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Mono- oder Dicarbonsäuren wie Ethylacrylat, Butyl- acrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Dodecylacrylat, Oktadecylacrylat sowie die Ester von technischen Alkoholgemischen mit 14 bis 28 Kohlenstoffatomen, Ethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Oktadecylmethacrylat, Maleinsäuremonobutylester, Maleinsäuredibutylester, Maleinsäuremonodecylester,

35 Maleinsäuredidodecylester, Maleinsäuremonooktadecylester, Maleinsäuredioktadecylester, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dibutylaminoethylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Oktylacrylamid, N,N'-Dibutylacrylamid, N-Dodecylmethacrylamid und N-Oktadecylmethacrylamid.

40

Weiterhin können Vinyl- und Allylester von C₁- bis C₃₀-Monocarbonsäuren mit den Monomeren a) und b) copolymerisiert werden. Im einzelnen handelt es sich dabei zum Beispiel um Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyllaurat, Vinylstearat, Vinylpivalat, Allylacetat, Allylbutyrat und Allylstearat.

Außerdem sind N-Vinylcarbonsäureamide von Carbonsäuren mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen wie N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-Nethylacetamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylpropionamid 5 geeignet. Weiterhin sind N-Vinylverbindungen von stickstoffhaltigen Heterocyclen wie N-Vinylimidazol, N-Vinylmethylimidazol, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam zu nennen.

Weiterhin kommen Mischungen der genannten Monomeren als Baustein 10 für die Copolymerisate in Betracht.

Bevorzugt von diesen Monomeren werden Acrylsäure, Methacrylsäure, C_{16} -Olefine, C_{20-24} -Olefine, C_{14} - C_{20} -Alkylvinylether und C₁₄-C₂₀-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Mono-15 und Dicarbonsäuren.

Die Copolymerisate I enthalten die Monomeren a) bis c) in Mengen von 20 bis 60 mol-% Monomer a); 10 bis 70 mol-% Monomer b) und 1 bis 50 mol-% Monomer c).

20

Die Copolymerisate können nach allen bekannten üblichen Polymerisationsverfahren hergestellt werden, z.B. durch Substanz-, Emulsions-, Suspensions-, Fällungs- und Lösungspolymerisation. Bei allen genannten Polymerisationsverfahren wird unter Ausschluß 25 von Sauerstoff gearbeitet, vorzugsweise in einem Stickstoffstrom. Für alle Polymerisationsmethoden werden die üblichen Apparaturen verwendet, z.B. Autoklaven und Kessel. Besonders bevorzugt ist die Substanzpolymerisation der Monomeren der Gruppen a) bis c). Sie kann bei Temperaturen von 80 bis 300, vorzugsweise von 120 30 bis 200°C durchgeführt werden, wobei die niedrigste zu wählende Polymerisationstemperatur vorzugsweise etwa mindestens 20°C über der Glastemperatur des gebildeten Polymeren liegt. Je nach Molekulargewicht, das die Copolymerisate haben sollen, werden die Polymerisationsbedingungen gewählt. Polymerisation bei hohen Tempe-35 raturen ergibt Copolymerisate mit niedrigen Molekulargewichten, während bei niedrigeren Polymerisationstemperaturen Polymerisate mit höheren Molekulargewichten entstehen.

Die Copolymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Radikale 40 bildenden Verbindungen durchgeführt. Man benötigt von diesen Verbindungen bis zu 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die bei der Copolymerisation eingesetzten Monomeren. Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxidverbindungen wie tert.-Butylperpivalat, tert.- Butylperneodeka-45 noat, tert.-Butylperethylhexanoat, tert.-Butylperisobutyrat, Ditert.-butylperoxid, Di-tert.-Amylperoxid, Diacetylperoxidicarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat oder Azoverbindungen wie

2,2'-Azobis (isobutyronitril). Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden. Auch Redox-Co-Ini-tiatoren können mitverwendet werden. Sie werden bei der Substanz-polymerisation vorzugsweise separat oder in Form einer Lösung in den Polymerisationsreaktor eingebracht. Die Monomeren a), b) und c) können bei Temperaturen von oberhalb 200°C auch in Abwesenheit von Polymerisationsinitiatoren copolymerisiert werden.

Um niedrigmolekulare Polymerisate herzustellen ist es oft zweck
10 mäßig, die Copolymerisation in Gegenwart von Reglern durchzuführen. Hierfür können übliche Regler verwendet werden, wie C₁- bis
C₄-Aldehyde, Ameisensäure und organische SH-Gruppen enthaltende
Verbindungen, wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol,
Mercaptoessigsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Oktylmercaptan, n-Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan. Die Polymerisationsregler werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren eingesetzt.

Um höhermolekulare Copolymerisate herzustellen, ist es oft zweck
20 mäßig, bei der Polymerisation in Gegenwart von Kettenverlängerern
zu arbeiten. Solche Kettenverlängerer sind Verbindungen mit zweioder mehrfach ethylenisch ungesättigten Gruppen wie Divinylbenzol, Pentaerythrittriallylether, Ester von Glykolen wie
Glykoldiacrylat, Glycerintriacrylat und Polyethylenglykol25 diacrylate. Sie können bei der Polymerisation in Mengen bis zu
5 Gew.-% zugesetzt werden.

Die Copolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Molmassen der Produkte liegen in der Re30 gel bei 1000 bis 50 000 g/mol.

Die Copolymerisate I können mit Aminen der Formel HNR¹R² zu den stickstoffhaltigen Reaktionsprodukten II umgesetzt werden. Die Reste R¹ und R² können gleich oder verschieden sein. Als Amin35 komponente kommen in Betracht

- Ammoniak

40

- aliphatische und aromatische, primäre und sekundäre Amine mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen wie Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Di-n-butylamin, Cyclohexylamin,
- Amine, in denen R¹ und R² mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gemeinsamen Ring bilden, der noch weitere Heteroatome enthalten kann, wie Morpholin, Pyridin, Piperidin, Pyrrol, Pyrimidin, Pyrrolin, Pyrrolidin, Pyrazin und Pyridazin,

- Hydroxyalkylen- und Polyoxyalkylenreste tragende Amine, in denen \mathbb{R}^2 und/oder \mathbb{R}^2 für einen Rest

- stehen, wobei R^3 einen C_2-C_{10} -Alkylenrest bedeutet und m eine ganze Zahl von 1 bis 30 ist, wie Ethanolamin, 2-Aminopropanol-1, Neopentanolamin,
- Aminoendgruppen tragende Polyoxyalkylenamine, in denen R¹ und/oder R² für einen Rest

$$-R^{4}-O - R^{3}-O - R^{5}-NR^{6}R^{7} \qquad IV$$

steht, wobei R^3 , R^4 , R^5 für C_2 - C_{10} -Alkylenreste stehen, m die oben angegebene Bedeutung hat und R^6 und R^7 für Wasserstoff, gegebenenfalls Hydroxy- oder Amino-substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl steht, wie Polyoxypropylendiamine und Bis (3-aminopropyl) tetrahydrofurane.

Bevorzugt werden als Aminkomponente d) Polyamine, in denen R^1 und/ 30 oder R^2 für einen Rest der Formel V

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

40 tung haben und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist. Als Polyamine kommen in Betracht: Ethylendiamin, Propylendiamin, Dimethylamino-propylamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Triethylentetramin, Tripropylentetramin, Tetraethylenpentamin, Ethylamino-ethylamin, Dimethylaminoethylamin, Isopropylaminopropylamin,

45 Ethylendipropylentetramin, 2-Di-isopropylaminoethylamin, Aminoethylethanolamin, Ethylenpropylentriamin, N,N,N',N'-Te-tra-(3-aminopropyl)-ethylendiamin, 2-(3-Aminopropyl)cyclohexyl-

7

amin, 2,5-Dimethylhexandiamin-2,5, N,N,N',N", N"-Penta-(3-aminopropyl)-dipropylentriamin. Weiterhin sind Polyamine bevorzugt, die einen Heterocyclus als Strukturbestandteil enthalten, wie Aminoethylpiperazin.

5

Als Aminkomponente können auch Mischungen verschiedener Amine eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte II werden in an sich be10 kannter Weise durch Umsetzung von Copolymerisaten I mit den genannten Aminen erhalten. Das molare Verhältnis der Komponenten
hängt von der Zahl der Säure- bzw. Anhydridgruppen im Copolymerisat I ab. Diese kann in bekannter Weise z.B. durch Titration
mit einer starken Base bestimmt werden. Im allgemeinen werden pro
15 Mol Amin 0,1 bis 3 Äquivalente Säure- oder Anhydridgruppen im Polymer eingesetzt. In der Regel werden die Ausgangsmaterialien zur
Reaktion vermischt und auf 30 bis 200°C erhitzt. Vorzugsweise erfolgt die Reaktion unter einer Schutzgasatmosphäre. Die Reaktion
kann ohne oder in Lösungsmitteln vorgenommen werden. Als inerte
20 Lösungsmittel sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol und Xylol ebenso zu nennen wie Mineralöle. Der
Fortgang der Reaktion kann IR-spektroskopisch verfolgt werden.

Die stickstoffhaltigen Reaktionsprodukte II können als Additive 25 für Schmierstoffe und Kraftstoffe verwendet werden.

Bei den Schmierstoffen handelt es sich um additivierte synthetische, teilsynthetische und mineralische Öle, vorzugsweise solche, die als Motorenöle Verwendung finden. Die synthetischen Öle um30 fassen synthetische Ester und Polymere von α-Olefinen. Die Reaktionsprodukte II werden den Schmierstoffen im allgemeinen als Konzentrat in einem inerten Lösungsmittel wie einem Mineralöl zugesetzt. Diese Konzentrate können weitere übliche Zusätze wie Rostinhibitoren, Verschleißschutz, Detergentien, Antioxidantien und Stockpunktverbesserer enthalten.

Die Reaktionsprodukte II werden den Schmierstoffen in Mengen von 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% zuge-setzt.

40

In Kraftstoffen wie Ottobenzin oder Dieselkraftstoff werden die Reaktionsprodukte II als Detergentien zur Reinhaltung des Einlaßsystems eingesetzt. Aufgrund ihrer dispergierenden Eigenschaften wirken sie sich auch positiv auf Motorschmierstoffe aus, in die 45 sie während des Motorbetriebs gelangen können. Es werden dazu 20

8

bis 5000 ppm, besonders bevorzugt 50 bis 1000 ppm, bezogen auf den Kraftstoff, zugesetzt.

Beispiele

5

1. Herstellung der Copolymerisate I

Allgemeine Herstellvorschrift

Die Monomeren b) und gegebenenfalls c) (Vorlage)wurden in einem Reaktor im schwachen Stickstoffstrom auf 150°C erhitzt und innerhalb von 4 Std. die Monomeren a) (in flüssiger Form als Schmelze von ca. 70°C) und gegebenenfalls c) (Zulauf)und innerhalb von 4,5 Std. eine Lösung von Ditertiärbutylperoxid, gelöst in 25 g o-Xylol, bei 150°C zudosiert. Anschließend wurde noch 1 Std. bei 150°C nacherhitzt.

Die Molmasse der Copolymeren wurde mit Hilfe der Hochdruck-Gel-Permeationschromatographie bestimmt. Als Elutionsmittel diente Tetrahydrofuran. Die Eichung erfolgte mit eng verteilten Fraktionen von Polystyrol.

Details zu den Reaktionen können Tabelle 1 entnommen werden.

25

20

30

35

40

Tabelle 1

Bsp.	Monomere	ø								Peroxid	Molmasse
					,					[g]	[g/mol]
	a) MSA		b) Olig	Oligoisobuten	u;	(၁	•				
	Menge	Mo1-%	[MM]	[6]	Mo1-8	Menge	Art	Mol-%	Art der		
	161					[6]			Zugabe		
1:1	86	50	1000	006	45	29,6	C20-24-Olefin-1	5	Vorlage	10,3	3500
1.2	86	47,4	1000	006	42,7	50	Laurylacrylat	6,6	Zulauf	11	3600
1.3	86	50	1000	006	45	22,4	C ₁₆ -Olefin-1	5	Vorlage	10,2	3800
1.4	86	20	1000	006	45	29,5	Octadecyl- vinylether	5	Vorlage	10,2	3900
1.5	86	20	1000	006	45	11,1	N-Vinylpyrro- lidon	5	Zulauf	10,1	3300
1.6	135	51,8	1000	765	28,8	100	2-Ethylhexyl- acrylat	19,4	Zulauf	10	4300
1.7	135	39	1000	765	21,7	100	Acrylsäure	39,3	Zulauf	10	5800
1.8	135	56,2	1000	765	31,2	100	Stearylacrylat	12,6	Zulauf	10	4800
1.9	86	50	1000	200	25	148	C20-24-Olefin-1	25	Vorlage	7,5	4800
1.10	108	41,7	1000	612	23,1	80	Methacrylsäure	35,2	Zulauf	8	5200
1.11	135	41,1	1300	765	17,5	100	Acrylsäure	41,4	Zulauf	10	4800
1.12	135	44	1300	765	18,8	100	Methacrylsäure	37,2	Zulauf	10	5600
1.13	135	44,5	1200	765	10,7	100	Acrylsäure	44,8	Zulauf	10	9800
1.14	135	47,9	2300	765	11,6	100	Methacrylsäure	40,5	Zulauf	10	10800
										-	

* Maleinsäureanhydrid

2. Herstellung der öllöslichen Reaktionsprodukte II

Allgemeine Herstellvorschrift:

Ein Polymer gemäß den Beispielen 1 wurde in Xylol bei 70°C vorgelegt, mit einem Amin bzw. Polyamin versetzt und unter Rückfluß erhitzt, bis die zu erwartende Menge Reaktionswasser abgeschieden war. Nach Entfernung des Lösungsmittels fiel das Produkt in Form eines hellgelben bis bernsteinfarbenen, viskosen Rückstandes an. Die IR-Absorptionsbanden der Produkte lagen bei ca. 1770 und 1700 cm⁻¹. Wie in Tabelle 2 angegeben, wurden folgende Umsetzungen gemacht:

15 Tabelle 2

	Bsp.	Polymer nach Beispiel	Aminkomponente	molares Verhältnis Anhydridgehalt: Amin
0	2.1	1.1	Aminoethylpiperazin	1,5:1
	2.2	1.1	Triethylentetramin	3:1
	2.3	1.1	Etherdiamin 230 (Polyoxypropylendiamin, M~230 g mol-1)	1:1
5	2.4	1.1	Etherdiamin 230 (Polyoxypropylendiamin, M~230 g mol-1)	2:1
0	2.5	1.1	Etherdiamin 400 (Polyoxypropylendiamin, M~400 g mol-1)	1:1
	2.6	1.1	Etherdiamin 400 (Polyoxypropylendiamin, M~400 g mol-1)	2:1
	2.7	1.1	Triethylentetramin	2:1
5	2.8	1.1	Aminoethylpiperazin	1:1
	2.9	1.1	Dimethylaminopropylamin	1:1
	2.10	1.1	Dimethylaminopropylamin	1.2
	2.11	1.2	Dimethylaminopropylamin	1:1
0	2.12	1.2	Dimethylaminopropylamin	1:2
	2.13	1.2	Aminoethylpiperazin	1:1
	2.14	1.2	Aminoethylpiperazin	2:1
	2.15	1.2	Triethylentetramin	3:1
5	2.16	1.2	Triethylentetramin	2:1

	Bsp.	Polymer nach Beispiel	Aminkomponente	molares Verhältnis Anhydridgehalt: Amin
5	2.17	1.2	Etherdiamin 230 (Polyoxypropylendiamin, M~230 g mol-1)	2:1
	2.18	1.2	Etherdiamin 230 (Polyoxypropylendiamin, M~230 g mol-1)	1:1
10	2.19	1.2	Aminoethylpiperazin	1,5:1
	2.20	1.3	Triethylentetramin	2:1
	2.21	1.3	Triethylentetramin	3:1
	2.22	1.4	Triethylentetramin	2:1
15	2.23	1.4	Triethylentetramin	3:1
13	2.24	1.5	Triethylentetramin	1:1.
	2.25	1.5	Triethylentetramin	2:1
	2.26	1.6	Triethylentetramin	2:1
	2.27	1.6	Triethylentetramin	3:1
20	2.28	1.7	Triethylentetramin	2:1
	2.29	1.7	Aminoethylpiperazin	1:1,5
	2.30	1.9	Etherdiamin 400 (Polyoxypropylendiamin, M~400 g mol-1)	2:1
25	2.31	1.9	Etherdiamin 400 (Polyoxypropylendiamin, M~400 g mol-1)	1:1
	2.32	1.9	Triethylentetramin	2:1
30	2.33	1.10	Triethylentetramin	2:1
	2.34	1.10	Etherdiamin 400 (Polyoxypropylendiamin, M~400 g mol-1)	1:2
	2.35	1.10	Aminoethylpiperazin	1:1,5
35	2.36	1.11	Aminoethylpiperazin	1:1,5
_	2.37	1.11	Bis (aminopropyl) piperazin	2:1
	2.38	1.12	Aminoethylpiperazin	1:1,5
	2.39	1.12	Bis (aminopropyl) piperazin	2:1

3. Vergleich

Vergleichsadditiv V1: Reaktionsprodukt aus Copolymerisat nach Beispiel 6 der WO-A 30/03359 und Triethylentetramin TETA

Die genannten Ausgangsstoffe wurden in Analogie zu den Beispielen 2 im molaren Verhältnis von 1:1 umgesetzt.

Vergleichsadditiv V2: Reaktionsprodukt aus Copolymerisat nach 10 Beispiel 6 der WO-A 90/03359 und TETA

Die genannten Ausgangsstoffe wurden wie in den Beispielen 2 im molaren Verhältnis von 2:1 umgesetzt.

15 4. Prüfung des Viskosität-Temperatur-Verhaltens

Die Additive wurden in einer Konzentration von 6 Gew.-% in einem 5 W-30-Motoröl getestet:

	Additiv nach Bei- spiel	Viskosität 100°C [mm²s-1] Ubbelohde	Viskosität -25°C [mPas] CCS	Löslichkeit
		7,55	1900	-
	2.28	9,71	2940	klar
25	2.33	9,79	3065	klar
		9,00	3100	. trüb
	V1 V2	9,19	3200	trüb

Die erfindungsgemäßen Additive sind denen nach dem Stand der Technik nicht nur bei hoher Temperatur wegen ihrer viskositätserhöhenden Wirkung überlegen, sondern sorgen auch bei tiefer Temperatur für die gewünschte Eigenschaft, d.h. eine möglichst niedrige Viskosität.

5. Prüfung der Dispergierwirkung

Zur Prüfung der Dispergierwirkung wurde ein Tüpfeltest durchgeführt, wie er in "Les Huiles pour Moteurs et la Graissage des Moteurs", A. Schilling, Vol. 1, S. 89 f, 1962 beschrieben ist. Es wurden dazu 3 gew.-%ige Mischungen der Additive in einem Dieselrußöl hergestellt. Die so erhaltenen Dispersionen wurden auf einem Filterpapier wie ein Chromatogramm entwikkelt. Die Werteskala reicht von 0-1000: je höher der erzielte Wert, desto besser die Dispergierwirkung des Additivs.

Probenvorbereitung:

5	Additiv nach Beispiel	10 min bei RT ohne Wasser	10 min bei RT 1 % Wasser	10 min bei 250°C ohne Wasser	10 min bei 250°C mit Wasser
	2.28	635	632	650	682
	2.33	636	634	679	675
	V1	583	593	511	603
0	V2 .	570	686	. 605	558

RT = Raumtemperatur

Die erfindungsgemäßen Additive zeigen in allen Fällen eine deutlich bessere Dispergierwirkung als die Additive nach dem Stand der Technik.

20

25

30

35

40

Patentansprüche

- Funktionelle Gruppen tragende Copolymerisate I aus
 - a) 20-60 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten $C_4-C_6-Dicarbonsäure$ oder deren Anhydrid,
- b) 10-70 mol-% mindestens eines Oligomeren des Propens oder eines verzweigten 1-Olefins mit 4 bis 10 Kohlenstoff- atomen und einem mittleren Molekulargewicht Mw von 300 bis 5000 und
- c) 1-50 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigen Verbindung, die mit den Monomeren a) und b) copolymerisierbar ist.
 - 2. Copolymerisate nach Anspruch 1, die Oligoisobutene als Monomer b) enthalten.
- 3. Copolymerisate nach Anspruch 1 oder 2, erhältlich aus
 - monoethylenisch ungesättigten C3-C10-Monocarbonsäuren
 - linearen 1-Olefinen mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen
- 25 Vinyl- und Alkylallylethern mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest

als Monomer (c).

- 30 4. Verfahren zur Herstellung von funktionelle Gruppen tragenden Copolymerisaten I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) 20-60 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C_4-C_6-D icarbonsäure oder deren Anhydrid,
- b) 10-70 mol-% mindestens eines Oligomeren des Propens oder eines verzweigten 1-Olefins mit 4 bis 10 Kohlenstoff- atomen und einem mittleren Molekulargewicht Mw von 300 bis 5000 und

15

- c) 1-50 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigen Verbindung, die mit den Monomeren a) und b) copoly-merisierbar ist,
- 5 radikalisch polymerisiert.
 - 5. Öllösliche Reaktionsprodukte II auf der Basis von Copolymerisaten I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, erhältlich durch Umsetzung der Copolymerisate I mit

10

15

20

- d) einem Amin der Formel HNR¹R², wobei die Reste R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste, primäre oder sekundäre, aromatische oder aliphatische Aminoalkylenreste, Polyaminoalkylenreste, Hydroxyalkylenreste, Polyoxyalkylenreste, die gegebenenfalls Aminoendgruppen tragen, Heteroaryl- oder Heterocyclylreste, die gegebenenfalls Aminoendgruppen tragen, stehen können, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können.
- Öllösliche Reaktionsprodukte II nach Anspruch 5, erhältlich aus Ethylendiamin, Propylendiamin, Dimethylaminopropylamin,
 Diethylentriamin, Dipropylentriamin oder Triethylentetramin als Aminkomponente (d).
- 7. Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten II gemäß den 30 Ansprüchen 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Copolymerisate I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 mit
- d) einem Amin der Formel HNR¹R², wobei die Reste R¹ und R²
 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff,
 aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste,
 primäre oder sekundäre, aromatische oder aliphatische
 Aminoalkylenreste, Polyaminoalkylenreste, Hydroxyalkylenreste, Polyoxyalkylenreste, die gegebenenfalls Aminoendgruppen tragen, Heteroaryl- oder Heterocyclylreste, die
 gegebenenfalls Aminoendgruppen tragen, stehen können,
 oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein könnnen,
- 45 umsetzt.

- 8. Verwendung der Reaktionsprodukte II gemäß den Ansprüchen 5 und 6 als Additiv für Schmierstoffe und Kraftstoffe.
- 9. Schmierstoffe, enthaltend 1 bis 15 Gew.-% der Reaktionsprodukte II gemäß den Ansprüchen 5 und 6.
 - 10. Kraftstoffe, enthaltend 20 bis 5000 ppm der Reaktionsprodukte II gemäß den Ansprüchen 5 und 6.

Inter. And Application No PCT/EP 94/02963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F210/14 C08F222/00 C08F8/32 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category * Relevant to claim No. X US,A,4 184 993 (U. P. SINGH) 22 January 1,2,4 1980 see column 1, line 66 - column 2, line 68; claims 1-15 A GB, A, 2 065 676 (INSTITUT FRANCAIS DU 1,5,8 PETROLE) 1 July 1981 see page 1, line 48 - page 2, line 54; claims 1-23 EP,A,0 009 170 (BASF AG) 2 April 1980 A see page 2, line 23 - page 5, line 10; claims 1-3 US,A,4 240 916 (A. ROSSI) 23 December see column 2, line 41 - column 3, line 43; claims 1-3 -/--Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. * Special categories of cited documents: To later document published after the international filing date "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention filing date cannot be considered novel or cannot be considered to "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or involve an inventive step when the document is taken alone which is cited to establish the publication date of another "Y" document of particular relevance; the elaimed invention citation or other special reason (as specified) cannot be considered to involve an inventive step when the "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document is combined with one or more other such docu-Other means ments, such combination being obvious to a person delled "P" document published prior to the international filing date but in the art. later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 27 December 10.01.95 1994 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Permentier, W Face (+31-70) 340-3016

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Inter and Application No
PCT/EP 94/02963

Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Clistics of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages EP,A,0 009 185 (BAYER AG) 2 April 1980 see page 4, line 20 - page 5, line 8; claims 1-4 FR,A,2 028 522 (LONZA S.A.) 9 October 1970 1,3 see claims 1-9	
EP,A,D 009 185 (BAYER AG) 2 April 1980 see page 4, line 20 - page 5, line 8; claims 1-4 FR,A,2 028 522 (LONZA S.A.) 9 October 1970 see claims 1-9	
Claims 1-4 FR,A,2 028 522 (LONZA S.A.) 9 October 1970 see claims 1-9 1,3	
see claims 1-9	

Information on patent family members

Inten anal Application No
PCT/EP 94/02963

Patent document cited in search report	Publication date	Patent :		Publication date
US-A-4184993	22-01-90			<u> </u>
00 K 4104933	22-01-80	US-A-	4399248	16-08-83
		AU-A-	1779176	23-03-78
	. ,	BE-A-	846330	17-03-77
	·	DE-A-	2639804 2334654	31-03-77
	•	FR-A-	2324654	15-04-77
		NL-A- SE-A-	7610386 7610082	22-03-77 10-03-77
		2E-V-	7610082	19-03-77
GB-A-2065676	01-07-81	FR-A-	2471390	19-06-81
		FR-A-	2471405	19-06-81
		BE-A-	886551	09-06-81
•		DE-A-	3046714	27-08-81
		JP-B-	1041645	06-09-89
		JP-C-	1557380	16-05-90
		JP-A-	56092904	28-07-81
	•	NL-A-	8006745	16-07-81
		SE-B-	449493	04-05-87
	•	SE-A-	8008715	14-06-81
		US-A-	4359325	16-11-82
		. OA-A-	6675	30-09-81
EP-A-0009170	02-04-80	DE-A-	2840502	27-03-80
	32 3. 33	AT-T-	158	15-09-81
		CA-A-	1150897	26-07-83
		JP-C-	1422169	29-01-88
		JP-A-	55040796	22-03-80
	•	JP-B-	62028804	23-06-87
		US-A-	4282342	04-08-81
US-A-4240916	23-12-80	NONE		
EP-A-0009185	02-04-80	DE-A-	2840650	27-03-80
	WE VT UU	DE-A-	2928984	12-02-81
	•	CA-A-	1153142	30-08-83
		JP-C-	1438691	19-05-88
		JP-A-	55045894	31-03-80
	·	JP-B-	62046678	03-10-87
		US-A-	4481319	06-11-84
FR-A-2028522	09-10-70	BE-A-	744557	01-07-70

Information on patent family members

inte.	onal a	Application No	•
PCT	/EP	94/02963	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent memi		Publication date
FR-A-2028522		CH-A- DE-A- GB-A- NL-A- US-A-	505158 2000751 1240812 7000643 3651026	31-03-71 03-09-70 28-07-71 21-07-70 21-03-72

Inter. nales Aktenzeichen
PCT/EP 94/02963

4 242 4 2						
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08F210/14 C08F222/00 C08F8/32						
Nach der I	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen I	Classifikation und der IPK				
	ERCHIERTE GEBIETE					
والمراجعة والمراجعة المحادث	rter Mindestprüßtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym	bole)				
IPK 6	C08F					
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüßtoff gehörende Veröffentlichungen,	soweit diese unter die recherchierten	Gehiete fallen			
77/23		······································				
wantend o	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evti. verv	vendete Suchbegriffe)			
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	·				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Anga	be der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.			
X	US,A,4 184 993 (U. P. SINGH) 22. 1980		1,2,4			
	siehe Spalte 1, Zeile 66 - Spalte 68; Ansprüche 1-15	e Z, Zelle				
A	GB,A,2 065 676 (INSTITUT FRANCAI: PETROLE) 1. Juli 1981		1,5,8			
	siehe Seite 1, Zeile 48 - Seite 3 54; Ansprüche 1-23	Z, Zeile	•			
A	EP,A,O 009 170 (BASF AG) 2. April siehe Seite 2, Zeile 23 - Seite 9 10; Ansprüche 1-3	1 1980 5, Zeile	1			
A	US,A,4 240 916 (A. ROSSI) 23. De:	zember	1			
	siehe Spalte 2, Zeile 41 - Spalte 43; Ansprüche 1-3	e 3, Zeile				
		_ /				
		-/				
entr	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siebe Anhang Patentfamili	ie .			
'A' Veröffe aber n	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	oder dem Prioritätsdatum verör Anmeldung nicht kollidiert, son Erfindung zugrundeliegenden P	ich dem internationalen Anmeldedatum Tentlicht worden ist und mit der idem nur zumVerständnis des der rinzips oder der ihr zugrundeliegenden			
*L" Veröffe	dedatum veröffentlicht worden ist mtlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiselhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum eines	kann allein aufgrund dieser Ver	er Bedeutung: die beanspruchte Erfindung röffentlichung nicht als neu oder auf nd betrachtet werden			
soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und						
"P" Verôffe	enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	diese Verbindung für einen Fac "&" Veröffentlichung, die Mitglied	hmann naheliegend ist			
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internations	len Recherchenberichts			
	7. Dezember 1994	1 0. 0	71. 95			
Name und F	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter				
·	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Permentier, W				

Inter. sales Aktenzeichen
PCT/EP 94/02963

	j :	PCT/EP 94	/02963
C.(Fortsetzu	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommen	nden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,O 009 185 (BAYER AG) 2. April 1980 siehe Seite 4, Zeile 20 - Seite 5, Zeile 8; Ansprüche 1-4		· 1
\	FR,A,2 028 522 (LONZA S.A.) 9. Oktober 1970 siehe Ansprüche 1-9		1,3
	· ••••• · · · · · · · · · · · · · · · ·		
	·		·
•			
		,	
	-		
	·		
	·		
•			

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter males Aktenzeichen
PCT/EP 94/02963

			POITER	94/02963 ————————————————————————————————————
Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		d(er) der tfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4184993	22-01-80	US-A-	4399248	16-08-83
		AU-A-	1779176	23-03-78
		BE-A-	846330	17-03-77
	·	DE-A-	2639804	31-03-77
	•	FR-A-	2324654	15-04-77
		NL-A-	7610386	22-03-77
		SE-A-	7610082	19-03-77
GB-A-2065676	01-07-81	FR-A-	2471390	19-06-81
	•	FR-A-	2471405	19-06-81
		BE-A-	886551	09-06-81
•		DE-A-	3046714	27-08-81
		JP-B-	1041645	06-09-89
		JP-C-	1557380	16-05-90
		JP-A-	56092904	28-07-81
		NL-A-	8006745	16-07-81
		SE-B-	449493	04-05-87
	•	SE-A-	8008715	14-06-81
		US-A-	4359325	16-11-82
		. OA-A-	6675	30-09-81
EP-A-0009170	02-04-80	DE-A-	2840502	27-03-80
		AT-T-	158	15-09-81
•		CA-A-	1150897	26-07-83
		JP-C-	1422169	29-01-88
		JP-A-	55040796	22-03-80
		JP-B-	62028804	23-06-87
		US-A-	4282342	04-08-81
US-A-4240916	23-12-80	KEINE		
EP-A-0009185	02-04-80	DE-A-	2840650	27-03-80
		DE-A-	2928984	12-02-81
	·	CA-A-	1153142	30-08-83
		JP-C-	1438691	19-05-88
		JP-A-	55045894	31-03-80
		JP-B-	62046678	03-10-87
		US-A-	4481319	06-11-84
FR-A-2028522	09-10-70	BE-A-	744557	01-07-70

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte.	onales Aktenzeichen	
PC1	T/EP 94/02963	

Im Recherchenbericht	Datum der	Mitglied(er) der		Datum der
angeführtes Patentdokument	Veröffentlichung	Patentfamilie		Veröffentlichung
FR-A-2028522		CH-A- DE-A- GB-A- NL-A- US-A-	505158 2000751 1240812 7000643 3651026	31-03-71 03-09-70 28-07-71 21-07-70 21-03-72